

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-009346**
 (43)Date of publication of application : **17.01.1987**

(51)Int.Cl. **G03C 1/82**

(21)Application number : **60-149827** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**
 (22)Date of filing : **08.07.1985** (72)Inventor : **YAMANOUCHI JUNICHI
SATAKE MASANORI**

(54) SILVER HALIDE PHHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the antiadhesive and the antistatic properties of the titled material, and to prevent the generation of a scum in the process of the development by providing a layer contg. a polymer having a specific repeatng unit to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material is comprises the layer composed of the polymer shown by the formula wherein A is a monomer unit obtd. by copolymerizing a copolymerizable monomer contg. ≥ 2 kinds of an ethylenically unsatd. groups, B is a monomer unit obtd. by copolymerizing a copolymerizable ethylenically unsatd. monomer, R1 is H or 1W6C an alkyl group, Q is a bivalent binding group, D is a quaternary nitrogen atom. Z is an atomic group capable of forming a nitrogen contg. heterocyclic ring together with D, said heterocyclic ring contains ≥ 1 f another quaternary nitrogen atoms except the quaternary nitrogen atom of D, R2 is 1W20C unsubstd. or substd. an alkyl group or 7W20C unsubstd. or substd. an aralkyl group, R2 may be formed a cyclic structure together with the heterocyclic ring composed of D and Z, X-1...X-m may be each a same or a different anionic ion, (n) is a number of quaternary nitrogen atoms, (w) is 0.25W80, (x) is 0W90, (y) is 10W99 (each mol%). The surface resistance of the titled material may be effectively depressed by adding a small amount of the prescribed polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-9346

⑬ Int. Cl. 4

G 03 C 1/82

識別記号

厅内整理番号

7915-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特願 昭60-149827

⑰ 出願 昭60(1985)7月8日

⑱ 発明者 山之内 淳一 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発明者 佐武 正紀 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
⑳ 出願人 富士写真フィルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

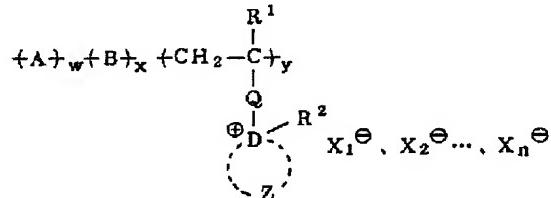
明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料に於いて、次の一般式(I)で表わされる単位を有する重合体を含む層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



式中、

Aは、エチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

Bは、共重合可能なエチレン性不飽和モノマー

を共重合したモノマー単位を表わす。

R¹は、水素原子または1~約6個の炭素原子を有する低級アルキル基を表わす。

Qは、二価の連結基を表わす。

Dは、四級窒素原子を表わす。

Zは、Dとともに、含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環は、Dで表わされる四級窒素原子以外に更に少なくとも1つの四級窒素原子を含む。

R²は、1~約20個の炭素原子を有するアルキル基、置換アルキル基もしくは7~約20個の炭素原子を有するアラルキル基、置換アラルキル基を表わし、R²はDとZによって形成される複素環とともに、さらに環状構造を形成してもよい。

X₁[⊖], X₂[⊖], ..., X_n[⊖]は、それぞれ同じであつても異つていてもよく、陰イオンを表わす。nは、四級窒素原子の数を表わす。w'は、0, 25~80モル%であり、x'は0~タ0モル%であり、yは10~タタモル%である。

3. 発明の詳細な説明

特開昭62-9346 (2)

(産業上の利用分野)

本発明は写真感光材料に関するものであり、特に帯電防止性を改良した写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

写真感光材料は一般に電気絶縁性を有する支持体および写真層から成っているので写真感光材料の製造工程中ならびに使用時に同種または異種物質の表面との間に接触摩擦または剥離を行うことによつて静電電荷が蓄積されることが多い。この蓄積された静電電荷は多くの障害を引起するが、最も重大な障害は現像処理前に蓄積された静電電荷が放電することによつて感光性乳剤層が感光し写真フィルムを現像処理した際に点状スポット又は樹枝状や羽毛状の銀斑を生ずることである。これがいわゆるスタチックマークと呼ばれているもので写真フィルムの商品価値を著しく損ね場合によつては全く失なわしめる。この現象は現像してみて初めて明らかになるもので非常に厄介な問題の一つである。またこれらの蓄積された静電電荷

電防止剤は、他の分野で一般に用いられている帯電防止剤がそのまま使用できる訳ではなく、写真感光材料に特有の種々の制約を受ける。即ち写真感光材料に利用し得る帯電防止剤には帯電防止性能が優れていることの他に、例えば写真感光材料の感度、カブリ、粒状性、シャープネス等の写真特性に悪影響を及ぼさないこと、写真感光材料の膜強度に悪影響を与えないこと（すなわち摩擦や引摺りに対して傷が付き易くならないこと）、耐接着性に悪影響を及ぼさないこと（すなわち写真感光材料の表面同志或いは他の物質の表面とくつき易くなつたりしないこと）、写真感光材料の処理液の疲労を早めないこと、写真感光材料の各構成層間の接着強度を低下させないと等々の性能が要求され、写真感光材料へ帯電防止剤を適用することは非常に多くの制約を受ける。

静電気にによる障害をなくすための一つの方法は感光材料表面の電気伝導性を上げて蓄積電荷が放電する前に静電電荷を短時間に逸散せしめるようになることである。

はフィルム表面へ塵埃が付着したり、塗布が均一に行なえないなどの第2次的な故障を誘起せしめる原因にもなる。

かかる静電電荷は前述したように写真感光材料の製造および使用時にしばしば蓄積されるのであるが例えは製造工程に於ては写真フィルムとローラーとの接触摩擦あるいは写真フィルムの巻取り、巻戻し工程中の支持体面と乳剤面の剥離等によつて発生する。その他包被材料との接触などでも発生する。かかる静電電荷の蓄積によつて誘起される写真感光材料のスタチックマークは写真感光材料の感度の上昇および処理速度の増加によつて顕著となる。特に最近においては、写真感光材料の高感度化および高速塗布、高速撮影、高速自動処理化等の迅速な取り扱いを受ける機会が多くなつことによつて一層スタチックマークの発生が出易くなつてゐる。

これらの静電気にによる障害をなくすためには写真感光材料に帯電防止剤を添加することが好ましい。しかしながら、写真感光材料に利用できる帯

したがつて、従来から写真感光材料の支持体や各種塗布表面層の導電性を向上させる方法が考えられ種々の吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、ポリマー等の利用が試みられてきた。例えは米国特許第3,062,700号、同3,245,833号、同3,525,621号に記載されているような酸化亜鉛、半導体、コロイドシリカ、例えは、米国特許第2,982,651号、同3,428,456号、同3,457,076号、同3,454,625号、同3,552,972号、同3,655,387号等に記載されているような界面活性剤、例えは米国特許第2,882,157号、同2,972,535号、同3,062,785号、同3,262,809号、同3,514,291号、同3,615,531号、3,753,716号、3,938,999号等に記載されているようなポリマー等が知られている。

しかしながらこれら多くの物質はフィルム支持体の種類や写真組成物の違いによつて特異性を示

特開昭62-9346 (3)

し、ある特定のフィルム支持体及び写真乳剤やその他の写真構成要素には良い結果を与えるが、他の異なるフィルム支持体及び写真構成要素では帯電防止に全く役に立たないばかりでなく、写真性にも悪影響を与える場合がある。

特に親水性コロイド層に対する帯電防止は非常に困難であつて、低温で表面抵抗の低下が充分になかつたり、高温、高湿において写真感光材料どうし、又は他の物との間で、接着故障の生じる場合がしばしばある。

一方、帯電防止効果は極めて優れているが、写真乳剤の感度、カブリ、粒状性、シャープネス等の写真特性に悪影響を及ぼすとか、定着液中でスカムを発生するため使用できない場合もしばしばある。

例えばポリエチレンオキサイド系化合物は帯電防止効果を有することが一般に知られているが、カブリの増加、減感、粒状性の劣化等の写真特性への悪影響をもたらすことが多い。

これに対して、ベタイン構造を有するモノマー

マーが他の層へ拡散してしまい帯電防止性能が著しく低下してしまうという問題を有していた。

一方、特開昭53-452231号や特公昭51-56893号に示されるような第四級アンモニウム塩を含むモノマー単位を有する架橋されたポリマーを用いた場合、処理液中の溶出や、ポリマーの他層への拡散という点では、改良された良好な性能を示すが、帯電防止剤として必須な帯電防止特性の点で不十分であるため、十分にその目的を達成することができなかつたり、多量のポリマーの添加が必要なために膜強度を低下させる等の欠点を有していた。

(発明の目的)

本発明の目的は、第一に、少量の添加で著しく低い表面抵抗を達成できるポリマーを含有する、帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

本発明の第二の目的は耐接着性の良い帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第三の目的は現像処理中にスカムの

単位を有するポリマーが感度、カブリ、粒状性、シャープネス等の写真特性に悪影響を与えることなく充分な帯電防止効果を示すことが、特公昭51-41177、同53-41178に開示されている他、特開昭50-125、726号および英国特許第1,484,868号に示されるような第4級アンモニウム塩を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステルを重合単位に有するポリマーの中にはかなり良好な帯電防止特性を有するものもある。

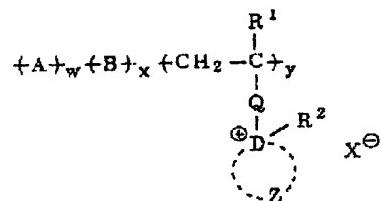
しかし、これらのポリマーは水可溶性であつて、これらのポリマーを添加したハロゲン化銀写真感光材料を現像処理すると、これらのポリマーが(水性の)現像処理液に溶出して、現像処理液中に蓄積し、その後に現像処理するハロゲン化銀写真感光材料を汚染したり、ハロゲン化銀写真感光材料表面に微小な溶出液を残してハロゲン化銀写真感光材料に巣りを生ぜしめたりするなどの問題があつた。又、これらのポリマーが添加されたハロゲン化銀写真感光材料の層から、これらのポリ

生じない帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。本発明の第四の目的は写真性に悪影響を及ぼさない帯電防止されたハロゲン化銀感光材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、継続努力の結果、支持体上に少なくとも一層の感光性乳剤層を有する写真感光材料において次の一般式(I)で表わされる単位を有する重合体を帯電防止剤として用いたところ、極めて優れた性能を示し、上記の目的を達成できることを見出した。

一般式(I)



式中、

Aは、エチレン性不飽和基を少くとも2個含有

する共重合可能なモノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

Bは、共重合可能なエチレン性不飽和モノマーを共重合したモノマー単位を表わす。

R¹は、水素原子または1～約6個の炭素原子を有する低級アルキル基を表わす。

Qは、二価の連結基を表わす。

Dは、四級窒素原子を表わす。

乙は、Dとともに、含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環は、Dで表わされる四級窒素原子以外に更に少なくとも1つの四級窒素原子を含む。

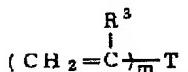
R²は、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、もしくは、1～約20個の炭素原子を有するアラルキル基を表わし、R²はDと乙によつて形成される複素環とともに、さらに環状構造を形成してもよい。

X[⊖]は、陰イオンを表わす。wは、約0.25～80モル%であり、xは0～約90モル%であり、yは約10～99モル%である。

うち、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートが特に好ましい。

Bのエチレン性不飽和モノマーの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、ステレン、α-メチルステレン、ビニルトルエン、脂肪族のモノエチレン性不飽和エステル（例えば酢酸ビニル、酢酸アリル）、エチレン性不飽和のモノカルボン酸もしくはジカルボン酸のエステル（例えばメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ローブチルアクリレート、ローブチルメタクリレート、ローヘキシルメタクリレート、ローオクチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ユーエチルヘキシルアクリレート）、モノエチレン性不飽和化合物（例えばアクリロニトリル）、ジエン類（例えばブタジエン、イソブレン）等でありこのうちステレン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ローブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが特に好ましい。Bは上記のモノマー単位を二種以上含んでいてもよい。

本発明の好ましい重合体について更に詳細に説明するとAは例えば、



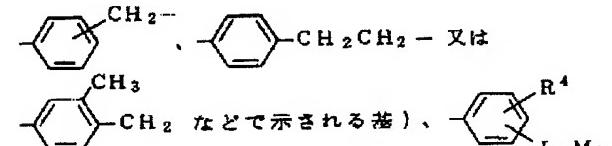
で表わされる構造を有するモノマーから誘導されるモノマー単位である。但し、mは1より大きい整数、好ましくは2か3であり、R³は水素原子、あるいはメチル基、Tは連結基（例えばアミド基（例えばスルホンアミド）、エステル基（例えばスルホン酸エステル）、アルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン）、アリーレン基（例えばフェニレン、フェニレンオキシカルボニル）等又はこれらの1もしくはそれ以上の組合せ）を表わす。

上記の共重合可能なモノマーの例は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレートまたはテトラメチレングリコールジメタクリレート等であり、この

R⁴は水素原子あるいは炭素数1～6個の低級アルキル基（例えばメチル基、エチル基、ローブチル基、ローブチル基、ローヘキシル基）を表わし、このうち、水素原子あるいはメチル基が特に好ましい。

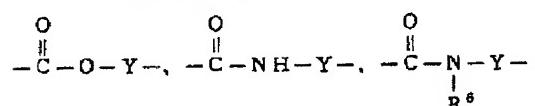
Qは、二価の連結基を表わし、例えば、炭素数1～12の2価のアルキレン基、置換アルキレン基（例えばメチレン基、エチレン基、

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ +\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-, +\text{CH}_2+\text{, 等で示される基}, \text{フェニレン基, 又は炭素数7} \sim 20 \text{のアラルキレン基, 置換アラルキレン基 (例えば} \end{array}$



(R⁴は炭素数1～6のアルキル基、置換アルキル基、Lは-CH₂O-, -CH₂N(R⁵)-, -CH₂OC-、

$-\text{CN}(\text{R}^5)-$ (R^5 は、水素原子またはアルキル基)、Mは炭素数1~2のアルキレン、置換アルキレン基を表わす)を表わす他に、下記の式で示される基などを表わす。



ここでYは、炭素数1~2のアルキレン基、置換アルキレン基、又は炭素数7~20のアラルキレン基、置換アラルキレン基を表わしR⁶は炭素数1~6のアルキル基を表わす。

Dは、四級窒素原子を表わす。

Zは、Dとともに含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環はDで表わされる四級窒素原子以外に更に少なくとも1つの窒素原子を含む。

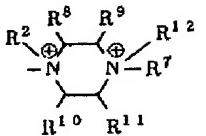
ZとDが一緒になつて形成される含窒素複素環は、好ましくは下記の一般式(Ⅱ)または(Ⅲ)で表わされる構造を有する。

オクチル基、2-エチルヘキシル基、ローノニル基、ローデシル基、ロードデシル基、など；アルキル基の炭素原子は好ましくは1~10個である。

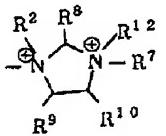
置換アルキル基としては、例えばアルコキシアラル基(例えばメトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基、ビニロキシエチル基)、シアノアルキル基(例えば、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基)、ハロゲン化アルキル基(例えば2-フルオロエチル基、2-クロロエチル基、3-フルオロブチル基)、アルコキカルボニルアルキル基(例えばエトキシカルボニルメチル基など)、アリル基、2-ブテニル基、プロパギル基などがある。

アラルキル基としては、無置換アラルキル基、例えばベンジル基、フェニル基、ジフェニルメチル基、ナフチルメチル基など；置換アラル基基例えは(アルキルアラル基、例えば4-メ

一般式(Ⅱ)



一般式(Ⅲ)



R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、炭素数1~8のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、炭素数6~12のアリール基、水酸基、カルボキシル基、又は水素原子を表す。

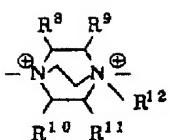
R²、R⁷、R¹²は、炭素数1~約20の、アルキル基、置換アルキル基、もしくは、炭素数7~約20のアラルキル基、置換アラルキル基を表わし、R²は、R⁷と一緒になつて、さらに環状構造を形成してもよい。

アルキル基としては無置換アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、イソアミル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、n-

テルベンジル基、2-,3-ジメチルベンジル基、4-イソブロゼルベンジル基、アルコキシアラル基、例えば4-メトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-(4-メトキシエニル)ベンジル基、シアノアラル基、例えば4-シアノベンジル基、4-(4-シアノフエニル)ベンジル基、パーフロロアルコキシアラル基、例えば4-ペントラフルオロプロポキシベンジル基、4-ウンデカフルオロヘキシロキシベンジル基、ハロゲン化アラル基、例えば、4-クロロベンジル基、4-ブロモベンジル基、3-クロロベンジル基、4-(4-クロロフエニル)ベンジル基、4-(4-ブロモフエニル)ベンジル基などがある。アラル基の炭素数は好ましくは7~14個である。

さらに、R²とR⁷が一緒になつて形成される複素環は好ましくは、下記一般式(IV)で表わされる構造を有する。

一般式(IV)



(R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は上述したものと同じ)

X_1^\ominus 、 X_2^\ominus 、…、 X_n^\ominus は陰イオンを表わし、例えはハロゲンイオン（例えは塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン）、アルキル硫酸イオン（例えはメチル硫酸イオン、エチル硫酸イオン）、アルキルあるいはアリールスルホン酸イオン（例えはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸）、酢酸イオン、硫酸イオンなどの例があり、塩素イオンが特に好ましい。

wは0、25ないし80モル%、好ましくは20ないし60モル%であり、xは0ないし70モル%、好ましくは0ないし50モル%であり、yは10ないし20モル%、好ましくは、30ないし

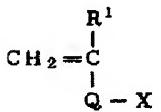
X_1^\ominus 、 X_2^\ominus 、… X_n^\ominus で表わされる陰イオンとなり得る置換基）で、複素環中の残りの三級窒素原子を四級化する事によって得ることができる。

この $R^{12}-X$ で表わされるアルキル化剤としては、例えは、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、エチルプロマイド、n-プロピルプロマイド、アリルクロライド、n-ブチルプロマイド、クロロ- α -ブテン、エチルクロロアセテート、n-ヘキシルプロマイド、n-オクチルプロマイド；アラルキル化剤、例えはベンジルクロライド、ベンジルプロマイド、p-ニトロベンジルクロライド、p-クロロベンジルクロライド、p-メチルベンジルクロライド、p-イソプロピルベンジルクロライド、ジメチルベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-ペンタフルオロプロペニルオキシベンジルクロライド、ナフチルクロライド、またはジフェニルメチルクロライドなどが挙げられ、好ましくは、p-トルエンスルホン酸メチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ベンジルクロライドな

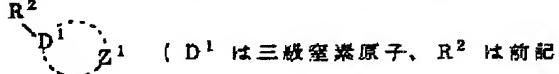
しよりモル%であり、特に好ましくは40ないし80モル%である。

本発明の一般式(I)で表わされる化合物は、一般に上記のエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマー、エチレン性不飽和モノマー及び下記一般式(V)

一般式(V)



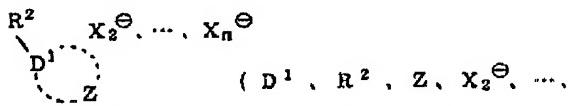
（但し、 R^1 、Q、Xは、前記に示したものと同じ）で表わされる不飽和モノマーとで乳化重合した後、



に示したものと同じ、 Z^1 は、 D^1 とともに含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表わし、この含窒素複素環は D^1 以外に少なくとも1つの三級窒素原子を含む）で表わされる三級アミンにより四級化し、さらに、 $R^{12}-X$ （Xは前記の

などが挙げられる。

また本発明の一般式(I)で表わされる化合物は、上記のエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマー、エチレン性不飽和モノマー及び上記一般式(V)で表わされる不飽和モノマーとで乳化重合した後、



X_n^\ominus は前記に示したものと同じ）で表わされる化合物により、四級化することによつて得ることもできる。

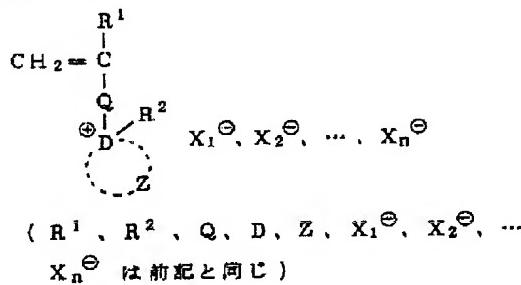
上記の乳化重合は一般にアニオン界面活性剤（例えはローム&ハウス社からトリトンKFKの名で市販されているもの）、カチオン界面活性剤（例えはセテルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド）、ノニオン界面活性剤の（例えはポリビニルアルコール）中から選ばれた少くとも一つの界面活性剤およびラジカル開始剤（例えは過硫酸カリ

クムと亜硫酸水素カリウムとの併用)の存在下で行なわれる。

上記の四級化反応は一般に0°Cないし約100°Cの温度で行なわれるが、特に40°C~70°Cが好ましい。

本発明の一般式(I)で表わされる化合物を合成するもう1つの方法は、上記のエチレン性不飽和基を少くとも2個含有する共重合可能なモノマー-エチレン性不飽和モノマー、及び下記一般式(VI)で表わされるモノマーとを直接乳化重合させる方法である。

一般式(VI)

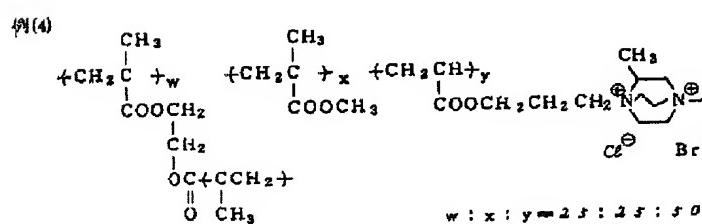
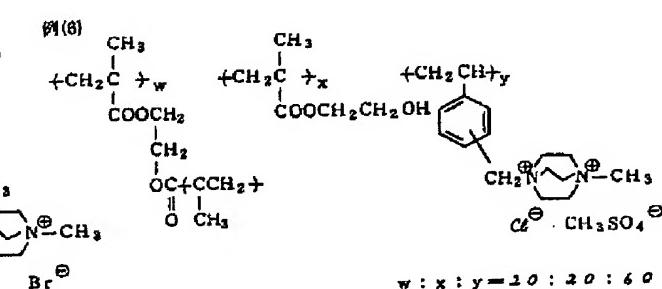
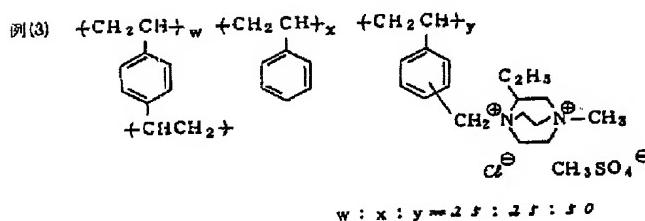
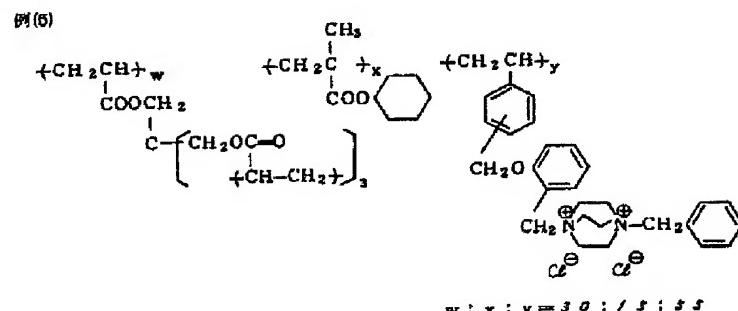
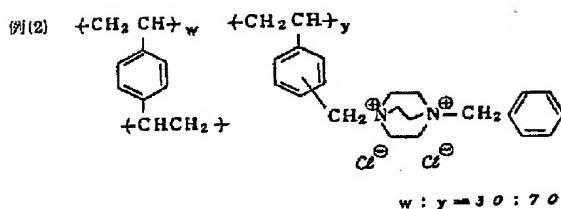
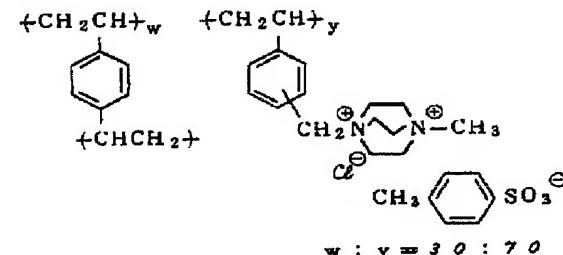


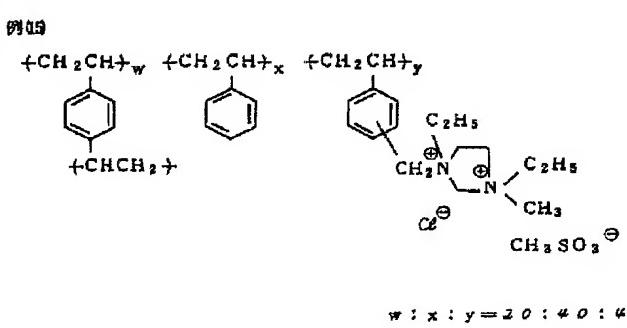
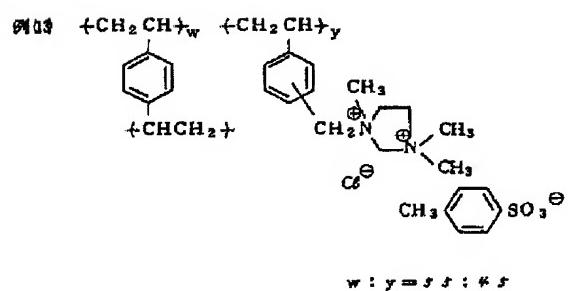
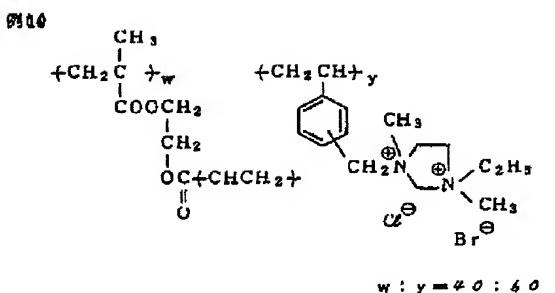
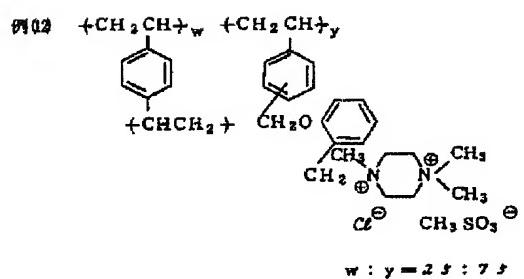
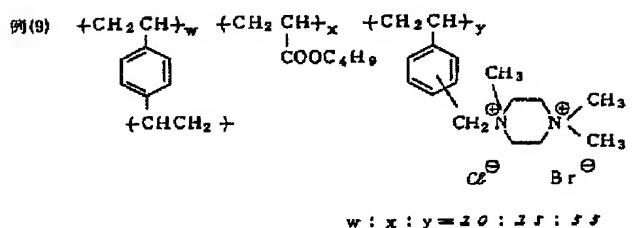
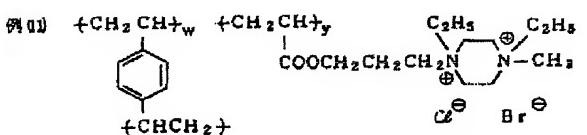
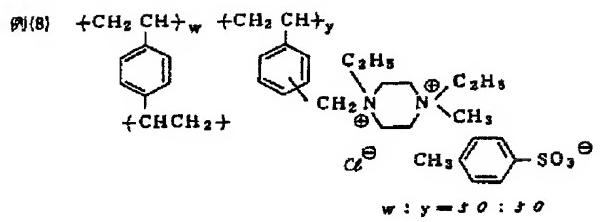
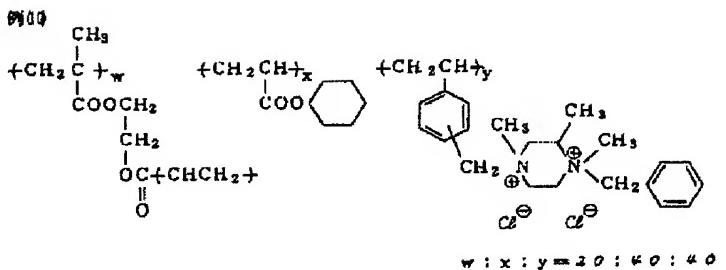
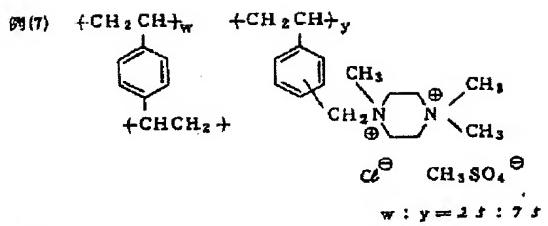
これは、加熱した水中に、モノマーの溶液(モノマー同志が溶け合わないときは、水、アルコール、アセトン、等の補助溶媒を用いる)及び重合開始剤を同時に添加することを特徴とする方法である。

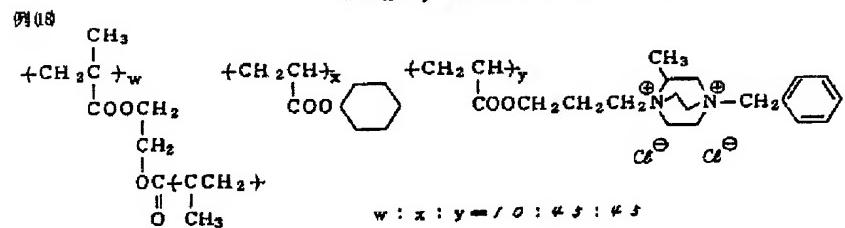
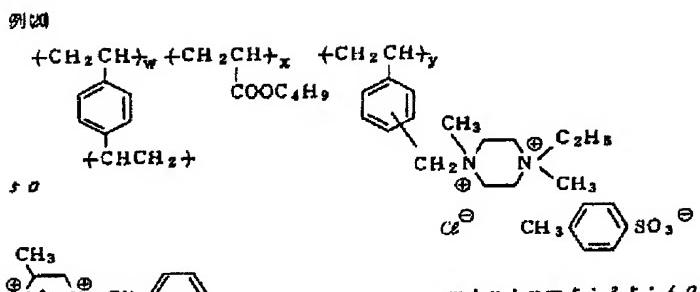
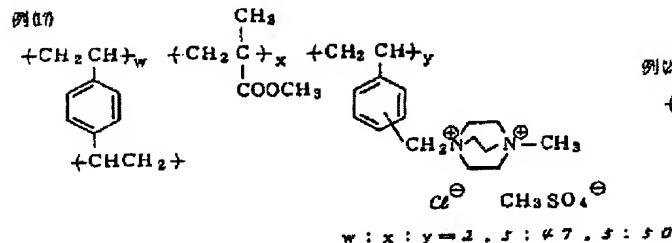
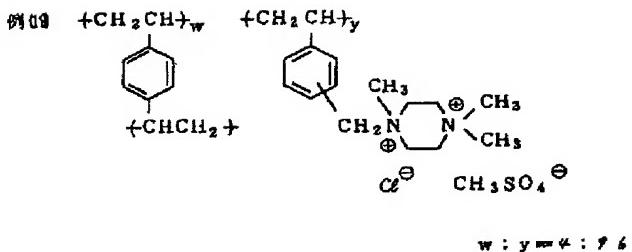
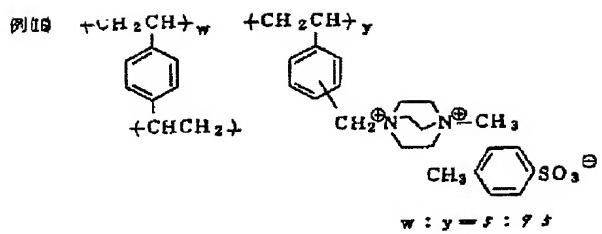
また、重合温度は50~100°Cで行なうことができるが、80~100°Cで行なつた方が、好ましい重合体分散物を得ることができる。

本発明の重合体の例について以下に示すが、これに限定されるものではない。(例示した重合体は、それぞれ下記の繰り返し単位を下記の割合で含む。)

例(1)







一般式(I)で示される本発明の重合体は、使用する写真感光材料の種類、形態又は塗布方式等により、その使用量は異なる。しかしながら、一般には、その使用量は写真感光材料の $/m^2$ 当り固型分にて約0.01~1.0gでよく、とくに0.03~0.4gが望ましい。

一般式(I)の本発明の重合体を写真感光材料の帯電防止層中に適用する方法は重合体分散物のかたちでそのまま、もしくは水、有機溶媒(例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等、特にメタノール、エタノール、アセトンが好ましい)又はこれらの混合溶媒をえたのち、支持体上の感光性乳剤層、非感光性の補助層(例えば、バッキング層、ハレーション防止層、中间層、保護層等)又は支持体の表面に噴霧、塗布あるいは、該溶液中に浸漬して乾燥すればよい。

又、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、セルロースアセテートフタレート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のバインダーと共に用いて帯電防止層としてもよい。

本発明の一般式(I)の重合体を含有する表面層にはフッ素系界面活性剤、マット剤を併用するととくに好ましい効果が得られる、とくにフッ素系界面活性剤の併用では、スタテックマーク防止に効果が大きい。更に上記表面層には硬化剤、すべり剤、アンチハレーション防止染料等各種の目的的添加剤を含有させてもよい。

本発明の一般式(I)の重合体と併用して好ましい効果の得られるマット剤としてはハロゲン化銀、硫酸バリウムストロンチウム、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体、コロイダルシリカ、粉末シリカ等がある。

さらに併用効果の得られるフッ素系界面活性剤としては、以下の化合物例をあげることができる。

例えば、英國特許1,330,356号、米国特許3,666,478号、同3,589,906号等に記載されているフッ素系界面活性剤がある。代表的化合物例をあげるならば、例えば、N-バーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルグリシンカリウム塩、2-(N-バーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノ)エチルホスフェート、N-(4-(バーフルオロノネニルオキシ)ベンジル)-N,N-ジメチルアンモニオアセテート、N-(3-(N',N',N'-トリメチルアンモニオ)プロピル)バーフルオロオクチルスルホンアミドアイオダイド、及びN-(ポリオキシエチレニル)-N-プロピルバーフルオロオクチルスルホアミド($C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_n$)があげられる。

本発明の重合体分散物を含む層としては、乳剤層と同じ側の保護層、オーバーコート層、乳剤層と反対側のバック層等がある。

本発明の化合物を適用し得る支持体には、例えば、ポリエチレンのようなポリオレフィン、ポリ

マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、及びそれらの導体を用いることができる。

本発明に係るハロゲン化銀感光材料としては、通常の白黒ハロゲン化銀感光材料（例えば、撮影用白黒感材、X-ray用白黒感材、印刷用白黒感材、等）、通常の多層カラー感光材料、（例えば、カラーリバーサルフィルム、カラーネガティブフィルム、カラーポジティブフィルム、等）、種々のハロゲン化銀感光材料を挙げることができる。とくに、高温迅速処理用ハロゲン化銀感光材料、高感度ハロゲン化銀感光材料に効果が大きい。

本発明のハロゲン化銀感光材料に用いられるその他の添加剤、たとえば化学増感剤、分光増感色素、硬膜剤、界面活性剤、カラーカプラー、等に関しては特に制限はなく、たとえばリサーチ、ディスクロージャー、(Research Disclosure)176巻22~31頁(1978年12月)の記載を参考にすることができます。又、本発明のハロゲン化銀感光材料の露光・現像方法等に関するても上記リサーチ、ディスクロージャー誌の記載を参

ステレン、セルローストリアセテートのようなセルロース誘導体、ポリエチレンテレフタレートのようなセルロースエスチル等のフィルム又はパライタ紙、合成紙又は紙等の両面をこれらのポリマーフィルムで被覆したシートからなる支持体及びその類似物等が含まれる。

本発明に用いる支持体には、アンチハレーシヨン層を設けることもできる。この目的のためにはカーボンプラックあるいは各種の染料、例えば、オキソール染料、アゾ染料、アリーリテン染料、ステリル染料、アントラキノン染料、メロシアニン染料及びトリ(又はジ)アリルメタン染料等があげられる。カーボンプラック染料のペインターとしては、セルロースアセテート(ジ又はモノ)、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリメタクリル酸エスチル、ポリアクリル酸エスチル、ポリスチレン、ステレン/無水マレイン酸共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル/無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル/無水

考にことができる。

次の合成例及び実施例で本発明を具体的に説明するがこれに上つて本発明が限定されるものではない。

合成例 1

(1) 四級モノマーの合成

(1)-(I) 化合物(A)の合成

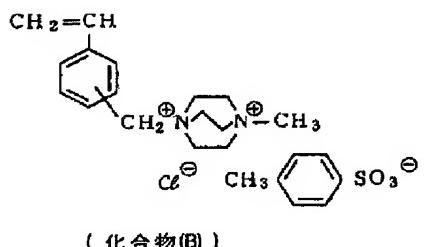
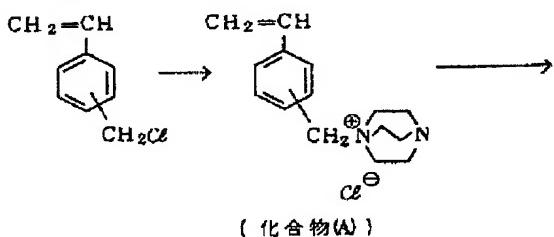
1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタノン4.8g(0.84モル)をアセトン500mlにとかしたものと1.6三ツ口フラスコに入れ、40°Cに加熱攪拌した。この溶液に、クロロメチルスチレン6.4g(0.42モル)を1時間かけて滴下した。滴下終了後、4hr 加熱還流し、冷却した後、析出した結晶をろ過して、化合物(A)5.9g(収率75.3%)を得た。

(1)-(II) 化合物(B)(四級モノマー)の合成

1.6三ツ口フラスコに、化合物(A)6.6.2g、(0.85モル)アセトン500mlを入れ、懸濁液としたものを50°Cに加熱攪拌した。この懸濁液にパラトルエンスルホン酸メチル5.9g

(0.3モル)を加えた。

3時間加熱還流し、均一となつた溶液を室温まで冷却し、析出した結晶を吸引ろ過して、化合物(B)72.4g(収率70.4%)を得た。



(2) 重合体分散物(例示化合物(1))の合成

攪拌装置、還流冷却器、窒素吹き込み管、水銀

濾させた後、吸引汎過により、沈殿物を取り出し、メタノールに再分散させた。(例示化合物(1))

合成例 2~6

合成例1と同様の方法で例示化合物(2)、(5)、(9)、(13)、(14)を合成した。

合成例 7

(1) ポリ(ジビニルベンゼンーコークロロメチルステレン)重合体分散物の合成

反応容器に450mlの蒸留水を入れ、窒素ガスで脱気し、トリトンK770 10ml、クロロメタルスチレン69.6g(0.46モル)、ジビニルベンゼン3.1g(0.024モル)を加え、60°Cに加熱した。

窒素ガスにより脱気された蒸留水30mlに過硫酸カリウム1.00gを加えたものおよび脱気された蒸留水10mlに亜硫酸水素ナトリウム0.3gを加えたものを同時に加え、3時間加熱攪拌を続けた。その後、上記の混合物を室温まで冷却し、汎過して固型分濃度12.9%の重合体分散物(ラテックス)を得た。

温度計及び2本の滴下ロートを装着した、1&4ツロフラスコに、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(日本エマルジョン社製、エチレンオキサイドの繰り返し単位の平均数=40)1.18蒸留水300mlを入れ、窒素気流下で、内温95°Cで加熱攪拌した。

重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロリド0.2gを蒸留水20mlに溶解したもの、及び、ジビニルベンゼン3.93g(0.03モル)、上記化合物(B)のモノマー30.5g(0.07モル)をエタノール15mlに溶解したものを同時に滴下して重合を開始した。两者とも、1時間で全量の滴下を終了した後、同じ重合開始剤0.05gを蒸留水5mlに溶解したものを加え、95°Cでさらに1時間30分かくはんを続けた。

その後、室温まで冷却し、固体分9.9%の重合体分散物を得た。さらに、この重合体のメタノール分散物を得るために、水分散物の5倍量のアセトン中に、攪拌しながら、水分散物を加え、沈

(2) 四級化反応

反応容器に、固型分濃度12.9%を有する上記のラテックス200g、蒸留水50mlを加え、攪拌しながら室温で1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン35.6gを添加した。

その後70°Cまで昇温し、2時間加熱攪拌した。

室温まで冷却ののち、合成例1と同じ手法で水分散液をメタノール分散液(固型分濃度13.2%)とした。

このメタノール分散物240gを、反応容器に入れ、30°Cに加温攪拌した。これに、パラトルエンスルホン酸メチル14.8gを加え、ゆっくりと50°Cまで昇温し、4時間50°Cで加熱攪拌を続けた。室温まで冷却、ろ過して、重合体のメタノール分散物(例示化合物(B))を得た。

合成例 8

合成例5と同様にして、例示化合物(B)を合成した。

実施例 1

試料の作製：(架橋重合体添加量 0.128/m²)

本発明の重合体として、例示化合物(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(18)、(19)及び比較用として下記分散物(A)について、固体分として7.5%、ジアセチル化セルロース(バインダー)3.0%を55%のアセトンと45%のメタノールを含む混合溶剤で分散した分散液(固体分濃度1.5%)をつくつた。これらの分散液をセルローストリリアセテートフィルム上に60.0mg/m²となるようにそれぞれ塗布したのち乾燥した。このようにして片面が塗布されたフィルムベースの反対面にゼラチン2重量%、ヘロダシ化銀2重量%の間接レントゲン写真乳剤を塗布した。

本発明重合体(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)、(19)を用いた試料をそれぞれ、試料A61～8として、比較用重合体(A)、(B)を用いた試料を、A69、10とした。また、ブランクとして、乳剤層のみを塗布し、反対側には、何も塗布しなかつた試料を試料A611とした。

比較用分散物(A)：下式で表わされる重合体分散

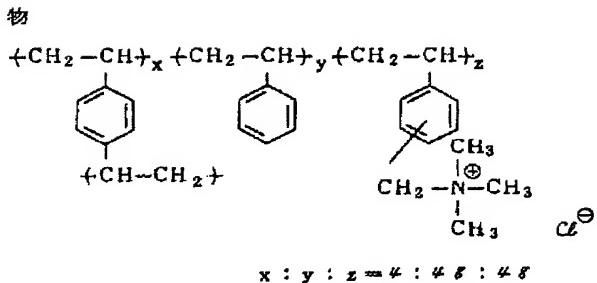
分はステンレス使用)に陥さみ、武田理研製絶縁計T.R.8651型で1分値を測定する。(2)スタチツクマーク発生試験は、ゴムシート上に未導光感光材料の帯電防止剤を含む表面を下向きにして、上からゴムローラーで圧着後、剥離することによりスタチツクマークを発生させる方法によつた。

各測定条件は、表面抵抗率は、 25°C 、30%RHで測定し、スタチックマーク発生試験は、 25°C 、30%RHで行う。なお、試料の試験片の調湿は前記条件で一昼夜行なつた。

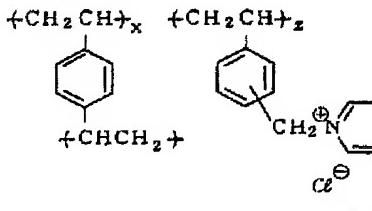
スタチックマークの発生の程度を評価するため
に、各サンプルを次の組成の現像液を用いて20
°Cで5分間現像した。

現像液組成

N-メチル-p-アミノ	
フエノール硫酸塩	4 g
無水亜硫酸ソーダ	60 g
ハイドロキノン	10 g
炭酸ソーダ(1水塩)	53 g
臭化カリ	25 g



比較用分散物(II): 下式で表わされる重合体分散物



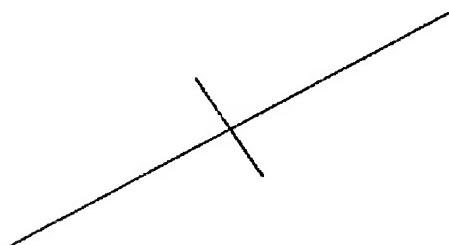
帯電防止能の判定法：帯電防止能は表面抵抗率及びスタッチマーク発生の測定によつて決めた。
(1)表面抵抗率は試料の試験片を電極間隔0.14cm、長さ/0cmの真鍮製電極（試験片と接する部

水を加えて、まとめる。

スタチックマークの評価は次の5段階の規準に従つた。

- A : スタチツクマークの発生が認められない。
 - B : スタチツクマークが少し発生する。
 - C : スタチツクマークが相当発生する。
 - D : スタチツクマークが著しく発生する。
 - E : スタチツクマークが全面に発生する。

測定結果：各試料のフィルムパック面の表面抵抗率及びスタチックマークの発生の測定結果を第1表に示す。



特開昭62-9346 (13)

第1表 架橋重合体添加量 $0.128/m^2$

試料No	帯電防止剤	表面抵抗率(Ω)	スタチックマーク
1	本発明重合体(1)	2.5×10^{11}	A
2	(2)	3.0×10^{11}	A
3	(5)	7.0×10^{11}	A~B
4	(9)	4.8×10^{11}	A
5	(13)	4.0×10^{11}	A
6	(14)	3.5×10^{11}	A
7	(19)	2.0×10^{11}	A
8	(19)	2.2×10^{11}	A
9	比較重合体(A)	9.5×10^{12}	B
10	(B)	3.0×10^{13}	B
11	ブランク	10^{15} 以上	E

第1表からわかるように本発明に係る重合体分散物と比較用分散物との比較では明らかに本発明の重合体分散物から成る帯電防止層を有する試料(161~8)の方が比較用分散物(169)より優れた性能を示す。

のみ塗布し反対側には何も塗布しなかつた試料を試料No.22とした。

帯電防止性能の評価は実施例1と同様にして行なつた。

評価結果を第2表に示す。

第2表 架橋重合体添加量 $0.068/m^2$

試料No	帯電防止剤	表面抵抗率(Ω)	スタチックマーク
12	本発明重合体(1)	5.0×10^{11}	A
13	(2)	6.3×10^{11}	A
14	(5)	2.0×10^{12}	A~B
15	(9)	9.5×10^{11}	A~B
16	(13)	7.0×10^{11}	A~B
17	(14)	6.5×10^{11}	A
18	(19)	3.7×10^{11}	A
19	(19)	4.2×10^{11}	A
20	比較重合体(A)	1.7×10^{13}	B
21	(B)	5.5×10^{13}	B~C
22	ブランク	10^{15} 以上	E

面抵抗率が小さく、スタチックマークの発生も少ないとわかる。

実施例2

試料の作製：(架橋重合体の添加量 $0.068/m^2$)

実施例1と同じく、本発明の重合体として、例示化合物(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)及び比較用として前記分散物(A)のそれぞれについて、固体分として3.5%タジアセチル化セルロース(ペインダー)30%を55%のアセトンと45%のメタノールを含む混合溶剤で分散した分散液(固体分濃度1.5%)をつくつた。これらの分散液をセルローストリニアセテートフィルム上に600mg/m²となるようにそれぞれ塗布したのち乾燥した。このようにして片面が塗布されたフィルムベースの反対面にゼラチンタ重量%、ハロゲン化銀9重量%の間接レントゲンフィルムを複合した。

本発明の重合体(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)を用いた試料をそれぞれ試料No.12~19として、前記の比較用重合体(A)、(B)を用いた試料を試料No.20、21とした。又ブランクとして乳剤層

測定結果：

第2表から明きらかな様に、本発明の架橋重合体を用いた試料はいずれも良好な帯電防止能を示し、比較用架橋重合体(A)より優れていることがわかる。

しかも、実施例2のように $0.068/m^2$ という少量の添加でも十分な帯電防止性能を保持しており、スタチックマークの発生はほとんど見られなかつた。

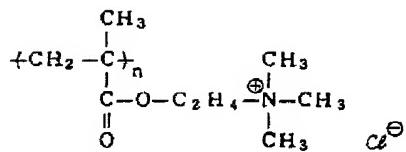
実施例3

試料の作製：

本発明の重合体として例示化合物(1)、(2)、(5)、(9)、(13)、(14)、(16)及び、写真乳剤を、実施例1と同様にして、セルローストリニアセテート上に塗布した。これらの試料をそれぞれ、試料No.23~30とする。

別に比較用として、化合物(C)を同量塗布した試料を試料No.31とする。ここで化合物(C)は下式で表わされる重合体である。

比較用化合物(C)



これらの試料をそれぞれ 3 . 5 cm × 3 . 5 cm の大きさに切断し、乳剤面とパック面とを重ね合わせて接着試験を行なつた。

耐接着性能の評価法

フィルムを 80% RH (相対湿度) 、 35 °C で 4 時間前調湿を行なつた後、乳剤面とパック面とを重ね合わせ 50 g の荷重をかけ同一条件で 72 時間放置した。

その後に乳剤面とパック面を剥し、乳剤面に残されたパック面の接着跡を測定した。即ち、接着した面は平滑になつていて、非接着面と光沢度が異つており、反射光により接着跡が明瞭に識別できる。接着面積率を

$$\frac{\text{接着跡の面積}}{\text{全面積}} \times 100 (\%) \text{ で表わした。}$$

ことを表わす。

第 3 表から明らかなように、本発明に係る重合体分散物から成る帶電防止層（パック層）を有する試料 No. 23 ~ 30 は比較用化合物 (C) から成るパック層を有する試料 No. 31 に比較し乳剤層とパック層との接着がしにくいことがわかる。

結果を第 3 表に示す。

第 3 表

試料 No.	帯電防止剤	耐接着性
23	本発明重合体例(1)	A
24	(2)	A
25	(5)	A
26	(9)	A
27	(13)	A
28	(14)	A
29	(16)	B
30	(19)	B
31	比較化合物 (C)	D

ここで A は接着面積率が 0 ~ 30 %

B 31 ~ 60

C 61 ~ 80

D 81 % 以上又は接着が強過ぎてはがすこと
ができない。

手 続 補 正 書

昭和 61 年 7 月 25 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 60 年 特願 第 149827 号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼 210 沢地

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布 2 丁目 20番 30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



特許出願人 富士写真フィルム株式会社

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細を説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細を説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- (1) 第25頁から第28頁までを別紙と差し替える。

(2) 第33頁／行目の
「工重合体」を
「共重合体」と補正する。

